Über einige

neue stickstoffhaltige Furfuranderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

Philosophischen Facultät

der

Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den angefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 8. August 1892

von

Walter Obst

aus Hamburg.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Ullner.**
Herr cand. phil. **Krümmel.**
Herr Dr. phil. **Witt.**

Hamburg.

Druckerei des Hamburger Fremdenblattes (Gustav Diedrich & Co.)

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0144

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit behandelt einige neue stickstoffhaltige Furfuranderivate. Der leitende Gesichtspunkt, welcher zur Darstellung derselben führte, war der, die von F. Tiemann[1]) gefundene Bildungsweise der Amidoxime aus NH_2 OH Hydroxylamin und Nitrilen an dem Furfuronitril zu erproben, welches insofern von Interesse sein musste, als die Furfurangruppe, ebenso wie Pyrrol und Thiophen mit ihren Derivaten eine Stellung zwischen der aliphatischen und aromatischen Reihe einnimmt und gewissermassen den Uebergang zwischen beiden Reihen bildet.

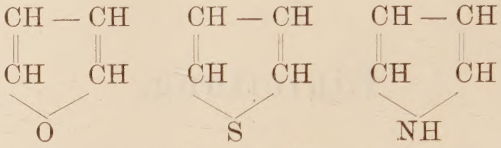
Dem experimentellen Teile meiner Untersuchung schicke ich eine gedrängte Uebersicht über diejenigen Arbeiten voraus, welche das Furfuran mit seinen Derivaten nach einigen Hauptrichtungen hin als Uebergangsglied von der aliphatischen zur aromatischen Reihe charakterisieren.

Ausser den geschlossenen Ketten der Polymethylene' welche nur Kohlenstoffatome als Bindeglieder enthalten, existieren in der aliphatischen Reihe zahlreiche ringförmig constituierte Verbindungen, welche ausser C-Atomen noch andere mehrwerthige Elemente, namentlich O, S und N aufweisen.

Solche geschlossenen Ketten stellen sich dar u. a. in den Anhydriden der Dicarbonsäuren, z. B. dem Succinimid etc. Indessen sind alle diese Ketten, in denen meist zwei Carbonyle durch O, S oder N geschlossen sind, wenig beständig und gehen mehr oder minder leicht in die normalen offenen Ketten über. Ganz bedeutend fester dagegen ist die Bindung in den, dem Benzolring sich anreihenden geschlossenen

[1]) F. Tiemann, B. XXVII. 128.

Ketten des Furfurans $C_4 H_4 O$, Thiophens $C_4 H_4 S$ und Pyrrols $C_4 H_4 (NH)$, deren Konstitution höchst wahrscheinlich folgenden Structurformeln entspricht:



Furfuran. Thiophen. Pyrrol.

Dass ein Zusammenhang zwischen den drei Körpern, nicht nur den Formeln nach besteht, beweisen folgende Thatsachen:

1. Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure entsteht Brenzschleimsäure oder Furfurancarbonsäure $C_4 H_3 O COOH$.

2. Beim Erhitzen derselben Schleimsäure mit Schwefelbaryum wird das Baryumsalz der Thiophensäure

$$C_4 H_3 S COO H$$

gebildet.

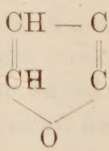
3. Unterwirft man das Amoniaksalz der Schleimsäure der Destillation, so resultiert das Amid der Carbopyrrolsäure $C_4 H_3 (NH) CO_2 H$.

Diese Analogie in den synthetischen Bildungen aller drei Verbindungen macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass allen drei Körpern auch analoge Structurformeln entsprechen.

Von allen zulässigen Formeln erscheinen aber die oben angeführten Konstitutionsformeln den Vorzug zu verdienen.

Die Auffassung des Furfurans als Tetrolphenol[2]) muss schon deswegen hinfällig erscheinen, weil der Körper von Natrium[2a]) nicht angegriffen wird.

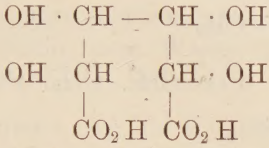
Die Konstitutionsformel des Furfuran:



[2]) Limpricht, A. 165. p. 253.

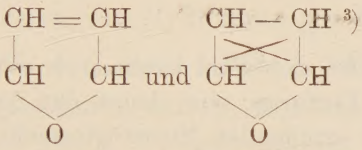
[2a]) Baeyer, B. X. p. 1358.

als die allein zulässige, wird schon nahegelegt durch seine Bildung aus Schleimsäure:



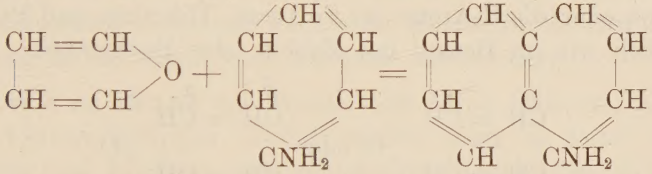
die auf die Fähigkeit der Furfuranderivate, Tetraadditionsproducte zu bilden, gleichzeitig hinweist.

Die Formeln:



[3])

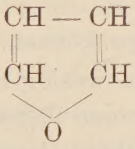
können verworfen werden, da auch die Entstehung von α-Naphtylamin aus Furfuran und Anilin:



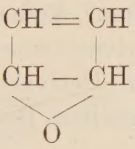
Furfuran + Anilin = α- Naphtylamin[4])

für die obige Konstitution spricht, von der abzugehen weder die Isomerieverhältnisse, noch irgend eine Synthese Veranlassung geben.

Für die Formel



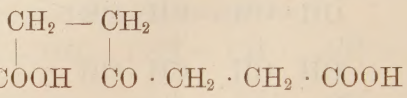
im Gegensatze zu der:



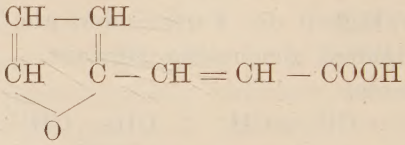
[3]) = 2a.

[4]) Oliveri u. Canzoneri, B. XX. R. p. 220.

spricht ferner nach den Markwald'schen[5]) Ausführungen auch die Bildung von Propiondicarbonsäure

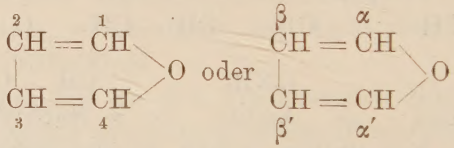


aus Furfuracrylsäure:



Somit dürfte sich wohl kaum noch ein Zweifel erheben über die dem Furfuran, wie ebenso den Analogen Thiophen und Pyrrol zu erteilenden Structurformeln.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die substituierten Wasserstoffatome oder die C-Atome im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol mit Zahlen oder Buchstaben:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwertig, ebenso die Stellen 2 und 3, erstere bezeichnet man auch als α-, letztere als β-Stellungen. Es ist hieraus ersichtlich, dass die Monoderivate des Furfurans etc. in je 2 Isomeren (α- Derivate und β-Derivate) existieren können.

Entsprechend diesen analogen Formeln bestehen nun zwischen diesen drei Stammsubstanzen und ihren Derivaten viele Aehnlichkeiten in ihrem Gesammtverhalten, wie auch in speciellen Eigenschaften. Andererseits zeigen diese Verbindungen und ihre Derivate eine grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol und seinen Derivaten, indem fast alle den Benzolkörpern eigentümlichen Reactionen auch bei ihnen eintreten.

[5]) W. Markwald, B. XXI, p. 1398.

Der Zweck der nachfolgenden Betrachtung wird nun sein, im Besonderen die Analogie zwischen der Benzol- und Furfuranreihe hervorzuheben. Ich entlehne zu diesem Zwecke das Wesentliche dem Werke über „Das Furfuran und seine Derivate“ von A. Bender.[6])

Das Furfuran findet sich im Holztheeröl[7]) vor und wird daraus durch Destillation gewonnen. Dargestellt wird es durch Destillation von pyroschleimsaurem Baryt mit Natronkalk.[8]) $C_5 H_4 O_3 = C_4 H_4 O + CO_2$. Es bildet sich gleichfalls beim Destillieren von Hydrofuran mit PCl_5 .[9])

$$C_4 H_6 O + PCl_5 = C_4 H_4 O + PCl_3 + 2\,HCl\ .$$

Von den Eigenschaften tritt die Kondensationsfähigkeit des Furfurans mit Isatin, Phenantrenchinon und Methylal in den Vordergrund. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt Furfuran blauviolette Farbstoffe, mit Phenantrenchinon und Schwefelsäure violettrote Farbstoffe. Schon durch verdünnte Säuren in der Kälte wird Furfuran condensiert.

Wie im Benzol der Wasserstoff durch Halloide, Alkyl und Carboxylgruppen ersetzt werden kann, so leiten sich ebenso vom Furfuran entsprechende zahlreiche Derivate ab. Durch Einführung von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs im Furfuran entstehen die Homologen desselben; ersetzt man den Wasserstoff durch CH_2OH, so resultieren die primären Alkohole, wie z. B. $C_4 H_3 O CH_2 OH$; tritt COOH an die Stelle von H, so erhält man Säuren u. s. w. Wir haben in allen diesen Abkömmlingen den Kern $C_4 H_4 O$ und die Seitenketten CH_3, COOH etc.

Analog dem Naphtalin, das man aus zwei Benzolmolekülen mit zwei gemeinschaftlichen C-Atomen bestehend denken kann, giebt es auch Furfuranderivate, die durch

---

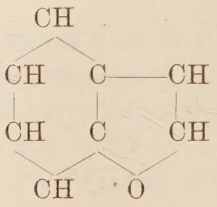
[6]) A. Bender, Berlin. Gaertner 1889.

[7]) Atterberg, B. XIII, p. 879.

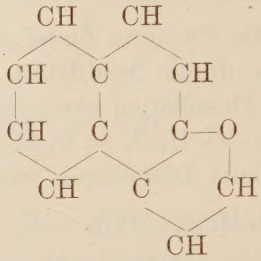
[8]) Limpricht, A. 165, p. 281.

[9]) Henninger, A. ch. [6] 7. 220.

Vereinigung eines Furfuran- und eines Benzolmoleküls (oder mehrerer Furfuran- oder Benzolmoleküle) hervorgehen; so kennen wir zwei-, drei- und vierkernige Furfurankörper, z. B. Cumaron, Naphtofurfuran etc.



Cumaron.



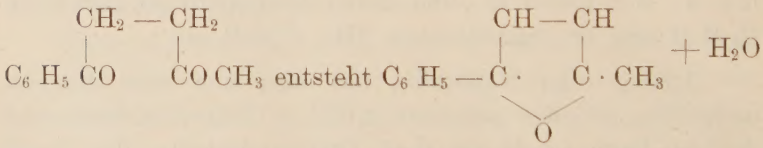
Naphtofurfuran.

Von allen diesen Verbindungen leiten sich wieder Alkylderivate und Carbonsäuren ab.

Hieraus erhellt, dass die Zahl der Furfuranderivate eine so umfangreiche ist, dass ein näheres Eingehen auf dieselben weit über den Rahmen dieser Betrachtung hinausgehen würde, die nur die Aufgabe hat, nach einigen Hauptrichtungen hin die Beziehungen der Furfurangruppe zur Benzolreihe hervorzuheben.

Die Alkylderivate sind nicht auf direktem Wege darzustellen; bemerkenswert ist die Synthese des Phenylmethylfurfuran, deren Verlauf folgender ist:

Aus Acetophmonaceton



Methylphenylfurfuran.[10])

Auch die Entstehung von αα-Diphenylfurfurancarbonsäure aus Phenylacetylenbenzoylessigester scheint sich ähnlich zu vollziehen:

[10]) Paal, B. XXVII, p. 913 und 2756.

$$C_6H_5\,CO\,CH\,C \equiv C \cdot C_6H_5 + H_2O$$
$$\diagdown$$
$$COOH$$

Phenylacetylenbenzoylessigester

$$= C_6H_5\,CO\,CH\,CH_2\,CO\,C_6H_5$$
$$\diagdown$$
$$COOH$$

Phenacylbenzoylessigester,

woraus durch wasserentziehende Mittel $\alpha\alpha$-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure[11]) entsteht.

$$\begin{array}{ccc} COOH \cdot C & — & CH \\ C_6H_5 \cdot C & & C \cdot C_6H_5 \\ & O & \end{array}$$

Eine Reihe von Furfuranverbindungen wird durch Einwirkung wasserentziehender Mittel aus γ-Diketonen

$$\begin{array}{ccc} R_2 \cdot COH & — & CH_2 \\ | & & | \\ R_1 \cdot CO & & CO\,R_3 \end{array}$$

resp. den durch Wasserverlust aus ihnen sich bildenden ungesättigten Diketonen

$$\begin{array}{ccc} R_2\,C & = & CH \\ | & & | \\ R_1\,CO & & CO\,R_3 \end{array}$$

erhalten z. B.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5\,CO & & CO\,C_6H_5 + H_2 \end{array} = \begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot C & & CH \\ \| & & | \\ C_6H_5\,C & & C \cdot C_6H_5 \\ & O & \end{array}$$

Anhydroacetophenonbenzil, Triphenylfurfuran.[11])

Diese letzte Bildungsweise läuft im Princip auf die vorher erwähnte Darstellungsweise hinaus.

Auch die Halogenderivate des Furfurans müssen auf Umwegen dargestellt werden, so wird z. B. Dibromfurfuran

[11]) Japp u. Klingemann, B. XXI, p. 2932.

bereitet, indem man Brom in eine alkalische Lösung von Monobrompyroschleimsäure eintröpfelt und im Vacuum destilliert.

Säuren des Furfurans mit ungesättigten Seitenketten entstehen aus Furfurol, dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, durch Kondensation mit Fettsäuren, beim Erhitzen mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren — in analoger Weise, wie aus Benzaldehyd Zimmtsäure gebildet wird.

So entsteht z. B. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Furfuracrylsäure[12]):

$$C_4 H_3 O\,CH = CH\,COOH\ .$$

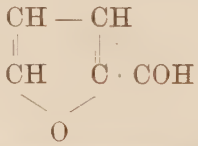
Es seien hier nur noch als höhere Homologen derselben genannt: die Furfurquartenylsäure[13]):

$$C_4 H_3 O\,CH = CH\,CH_2\,COOH$$

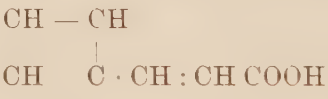
und die Furfurangelikasäure[14]):

$$C_4 H_3 O\,CH = CH\,CH_2\,CH_2\,COOH\ .$$

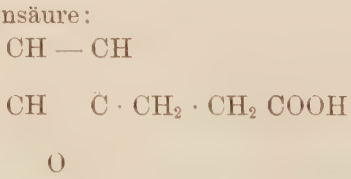
Die α-Stellung des Formyls im Furfurol:



ergiebt sich aus der Beobachtung, dass die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Furfurol erhaltene Furfuracrylsäure:



zu Furfurpropiönsäure:



[12]) Baeyer, B. X, p. 357.
[13]) Schmidt, B. XIV, p. 575.
[14]) Baeyer u. Tönnies, B. X, p. 1364.

reduciert wird, welche durch Oxydation in Furonsäure:

$$\begin{array}{l} CH - CH \\ COOH \quad CH \cdot CO\,CH_2\,COOH \end{array}$$

übergeht, die nun durch subsequente Reduction normale Pimelinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ COOH \quad CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\,COOH \end{array}$$

liefert.

Kondensationen mit Acetonen, Aldehyden, Aminbasen kennzeichnen, wie in der aromatischen Reihe, die COH-Gruppe.

Wie Benzaldehyd sich zu Benzoin polymerisiert, so Furfurol zu Furoin:

$$2\,C_4H_3O\,COH = \begin{array}{l} C_4H_3O\,CO \\ | \\ C_4H_3O\,CHOH \end{array}$$

welches bei der Oxydation in Furil übergeht; letzteres entspricht durchaus dem Benzil.

$$C_6H_5\,CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \text{ Benzil.}$$
$$C_4H_3O\,CO \cdot CO \cdot C_4H_3O \text{ Furil.}$$

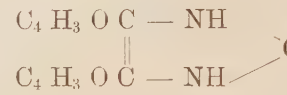
Beim Erwärmen mit Kalilauge geht Furil in die isomere Furilsäure über, welche der Benzilsäure entspricht.

In analoger Weise, wie aus Furfurol Furfuroin entsteht, bilden sich aus einem Gemenge von Furfurol und Benzaldehyden durch Einwirkung von Cyankalium gemischte Furoin, z. B. Benzfuroin, das also in der Mitte steht zwischen Benzoin und Furoin.

Die Analogie zwischen Benzol und der Furfuranreihe zeigt sich auch in dem Verhalten des Amoniaks gegen Furfurol; es entsteht, dem Hydrobenzamid entsprechend, die Verbindung Furfuramid:

$$3\,C_5H_4O + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} C_4H_3O\,CH = N \\ C_4H_3O\,CH = N \end{array}\!\!>\!CH\,C_4H_3O - 3\,H_2O\,.$$

Durch Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Kalilauge erleidet das Furfuramid eine Umlagerung in die isomere Base Furfurin[15]:



Furfurin entspricht ganz dem Amarin der Benzolklasse und bildet wie dieses mit Säurechloriden[16] Derivate und zersetzliche Doppelverbindungen[17], sowie einen Nitrosokörper[18].

Das Furfurol kondensiert sich, wie sich aus der Aldehydgruppe erwarten liess, mit aromatischen Aminen zu Farbstoffen[19]. Es entstehen so auch Rosanilin ähnliche Farbbasen, deren Salze intensiv rot gefärbt sind (wie Furoxylidin $C_4 H_3 O CH (C_8 H_8 NH_2)_2$) und zum Nachweis von Furfurol dienen können. Tertiäre Amine reagieren nur unter Beihilfe eines wasserentziehenden Mittels, unter Bildung von Derivaten, welche denen der aromatischen Reihe entsprechen[20]. Aliphatische Amine führen zu Verbindungen von dem Charakter der Amoniumbasen, die mit Säuren jedoch keine Farbstoffe geben.

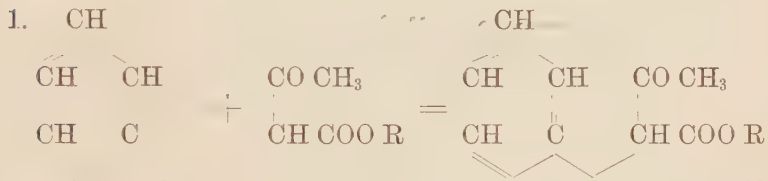
Dass in der That die Aldehydgruppe des Furfurols und nicht etwa der Furfurankern selber die Ursache der Farbstoffbildung ist, erhellt daraus, dass bei Pyroschleimsäure, Pyromucamid etc. die Farbenreaction ausbleibt. Allerdings ist auch aus Furfuralkohol und Anilin eine gefärbte Verbindung erhalten worden[21–23].

[15]) Fownes, A. 54, p. 52. Bertagnini, A. 88, p. 127.
[16]) Bahrmann, J. p. Chem. N. F. 27, p. 285.
[17]) Ramsay, B. 1878, p. 1836.
[18]) Schiff, A. 201, p. 355.
[19]) Schiff, A. 201, p. 355, B. 1878, v. 1250.
[20]) O. Fischer, A. 206, p. 141.
[21]) Schiff, A. 201, p. 355.
[22]) Schiff, B. 19, p. 847.
[23]) Schiff, B. 19, p. 2153.

Schliesslich möge auch noch den Furfurancarbon- und -dicarbonsäuren eine kurze Besprechung gewidmet sein.

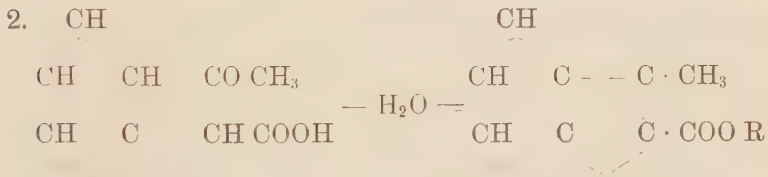
Durch Destillation der Schleimsäure entsteht Furfuran-di- resp. -monocarbonsäure. Zahlreiche complexere Glieder dieser Klasse bilden sich bei der Kondensation von Chloracetessigäther mit Natriumphenolaten[24]. Der Process verläuft in zwei Stadien:

1.



Phenolnatron — Chloracetessigäther = Phenoxylacetessigäther.

2.



Phenoxylacetessigäther — H_2O = β-Methylcumarilsäure.

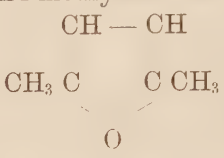
In bester Weise vereinbar mit der zu Grunde gelegten Konstitution des Furfuran wäre schliesslich nun auch die Entstehung der Carbopyrotritarsäure aus Diacetbernsteinsäureester und diejenige des Pyrotritarsäureäthers aus Acetonylacetessigäther, wenn nicht die Synthese der mit Carbopyrotritarsäure isomeren Methronsäure aus Acetessigäther und Bernsteinsäure zu einer anderen Auffassung des Prozesses zu berechtigen schienen, nach welcher weder in der Pyrotritarsäure noch in der Carbopyrotritarsäure die Gegenwart von zwei Methylgruppen angenommen werden kann. Es stehen sich folgende beiden Ansichten gegenüber:

Nach Paal[25] ist die durch Abspaltung von zwei Kohlen-

[24] Hautzsch, B. XIX, p. 1290.
[25] C. Paal, B. XX, p. 1074.

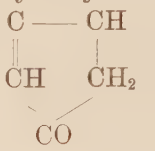
säuremolekülen aus Carbopyrotritarsäure entstehende Verbindung C_6H_8O:

Di-methylfurfuran



während sie nach Fittig's[26]) Auffassung als:

Methyltetrylon



anzusehen ist.

Wenngleich eine endgiltige Lösung der Frage über die Konstitution dieser Substanz und der ihr zu Grunde liegenden Säure erst von weiteren Versuchen zu erwarten ist, wird derselben doch vorläufig ein Platz in der Furfurangruppe angewiesen werden können in Rücksicht auf die in der Thiophen- und Pyrrolreihe in analoger Weise erhaltenen Derivate, vor allem jedoch infolge des Verhaltens der Carbopyrotritarsäure dem Brom gegenüber.

Denn die glatte Bildung ihres Tetraadditionsproductes ist jedenfalls leichter zu verstehen, wenn man sie Paal's Anschauung gemäss als Furfuranabkömmling betrachtet, als wenn man ihr die Konstitution einer Methyltetrylondicarbonsäure zuschreibt, die nur unter Sprengung des Ringes vier Atome Brom addieren könnte.

Diese im Vorangehenden kurz skizzierten Untersuchungen bilden die Einleitung für den nun folgenden experimentellen Teil, welcher einige neue stickstoffhaltige Derivate der Furfurangruppe behandelt und auf Veranlassung von Herrn Prof. Tiemann ausgeführt wurde.

[26]) Fittig, B. XVIII, p. 2526 u. 3410.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangs-Material für die nachstehende Arbeit diente das Furfuraldoxim:

$$C_4 H_3 O CH : NOH,$$

welches zuerst von Odernheimer[1]) dargestellt, sowie später von A. Werner[2]) auf's Eingehendste untersucht wurde, zwecks Gewinnung der β-Modification nach Beckmann's[3]) Verfahren; eine Untersuchung, die hinsichtlich des Aldoxims resultatlos verlief.

Die von mir angewandte Methode zur Darstellung des Furfuraldoxim, welche ich der Vollständigkeit wegen anführe, lieferte eine theoretische Ausbeute von Furfuraldoxim, welches konstant bei 89° schmilzt.

Zu der alkoholischen Lösung des Furfurol wurde das Doppelte der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in koncentrierter wässeriger Lösung und gleichfalls die dementsprechende koncentrierte Sodalösung gegeben. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei mässig warmer Temperatur wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Dabei scheidet sich ein dickes Oel aus, welches bei langsamem Erkalten zu den bekannten, asbestähnlichen, langen, oft büschelförmig vereinten Nadeln erstarrt. Ausbeute ist die theoretische.

---

[1]) Odernheimer, B. XVI. 2988.
[2]) A. Werner, B. XXIII. 2336.
[3]) Beckmann, B. XXII. p. 429 und 514.
B. XXIII. p. 1680.

Furfuronitril.

$C_4 H_3 OC \equiv N$.

Es wurden Furfuraldoxim mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid langsam zum schwachen Sieden erhitzt; alsbald tritt eine heftige Reaction ein, worauf man sofort das Erhitzen unterbricht, da sonst Schmieren resultieren, welche die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen. Nach Beendigung der Reaction wird das Produkt in Sodalösung gegossen, bis zur alkalischen Reaction. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Aether extrahiert und der Aether abdestilliert und der stark rot gefärbte flüssige Rückstand wurde noch einmal in wasserfreiem Aether aufgenommen und durch zwölfstündiges Stehen über Chlorcalcium vollends getrocknet. Nachdem dann wiederum der Aether abdestilliert war, wurde der Rückstand fractioniert.

Zwischen 146° und 148° destilliert ein farbloses Oel von widerlich süsslichem Geschmack, das in verdünntem Zustande etwas an den Geruch von Benzonitril erinnert. Furfuronitril ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol; färbt sich an der Luft schnell braunrot und wird schon durch Wasserdämpfe verseift. Es stimmt dieses Oel in seinen Eigenschaften genau überein mit dem Brenzschleimsäurenitril, welches zuerst von Ciamician und Dennstedt[1] durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Pyromucamid und von Wallach[2] durch Einwirkung von PCl_5 Phosphorpentachlorid auf Pyromucamid dargestellt wurde. Auch die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und ergab folgende Zahlen:

I. 0,1277 gr Substanz gaben 0,3019 CO_2 und 0,0378 H_2O .

II. 0,2062 gr Substanz gaben bei 763 mm Druck und 23° C. 28 ccm Stickstoff.

[1]) Ciamician u. Dennstedt, B. XIV, 1058.
[2]) Wallach, A. 214, 227.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_5	= 60 = 64,52 %	64,45 %	—
H_3	= 3 = 3,23 %	3,29 %	—
N	= 14 = 15,05 %	—	15,46
O	= 16 = 17,20 %	—	—
	93 = 100,00 %		

Der Siedepunkt des absolut reinen Furfuronitril ist 147°. Die Ausbeute war nahezu die theoretische.

Furfuramidoxim.

$$C_4 H_3 O C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Es wurden 10 gr Furfuronitril, in absoluten Alkohol gelöst, zusammengebracht mit der concentrierten wässerigen Lösung von äquimolekularer Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Sofort fällt ein grosser Teil Kochsalz aus und nunmehr erfolgte durch zweistündiges Digeriren in Verschlussflaschen bei 60° nach der von Ferd. Tiemann[1]) gefundenen Reaction die Bildung des Amidoxims. Nachdem die Lösung von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert war, wurde dieselbe auf dem Wasserbade möglichst eingeengt; der Rückstand zur Trennung von der etwa noch anhaftenden anorganischen Substanz wiederholtlich in absol. Alkohol aufgenommen. Schliesslich resultiert daraus das Amidoxim als ein wenig gefärbtes Oel, das aber weder in der Kältemischung, noch durch wochenlanges Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und gleichfalls bei niedriger Temperatur zur vollständigen Krystallisation zu bringen war. Dasselbe wurde stets nur in so geringen

[1]) Ferd. Tiemann, B. XVII. 128.

Spuren fest, dass ich mich darauf beschränken musste, das Amidoximchlorhydrat zur Analyse zu bringen, zumal da das Amidoxim aus jedem Lösungsmittel, ja selbst bei der Wiedergewinnung aus dem ganz reinen salzsauerem Salz als Oel resultierte. Das so erhaltene Amidoxim giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung und mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime charakteristischen schmutzig braungrünen Niederschlag, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroin. Die Spuren von festem Amidoxim zeigten einen Schmelzpunkt, der bei 64° lag. Zur Darstellung unten eingehend charakterisierter Derivate wurde das sofort aus der Reaction resultierende ölige Amidoxim angewandt.

Furfuramidoximchlorhydrat.

$C_4 H_3 O C (NOH) (NH_2), HCl$.

Es wurde das Amidoxim in ziemlich viel wasserfreiem Äther aufgenommen und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, dabei schied sich alsbald ein schön krystallinisches Salz ab, das gleichfalls erhalten wurde, wenn das Amidoxim einige Male mit concentr. Salzsäure eingedampft wurde. Das so erhaltene Salz wurde in absol. Alkohol aufgenommen, die Lösung durch Tierkohle entfärbt, zur Krystallisation eingeengt und schliesslich zur vollständigen Reinigung mit Aether, Benzol, Ligroin auf dem Filter gewaschen. Das in kleinen prismatischen Nadeln krystallisierende Salz schmilzt glatt bei 171° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die conc. wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, welches ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Furfuramidoximchlorhydrat wurde durch folgende Analysen bestätigt:

0,5163 gr Substanz gaben 0,4508 gr AgCl .

0,2488 gr Substanz gaben 0,3365 gr CO_2 und 0,1017 gr H_2O .

0,4155 gr Substanz gaben bei 747,5 mm Druck und 20° C. 64,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
$C_5 = 60$	=	36,92 %		36,88 %	
$H_7 = 7$	=	4,31 %		4,54 %	
$N_2 = 28$	=	17,24 %			17,54 %
$Cl = 35,5$	=	21,84 %	21,67 %		
$O_2 = 32$	=	19,69 %			
$162,5$	=	100,00 %			

Benzoylfurfuramidoxim.

$$C_4 H_3 O C\begin{matrix}=NO\ CO\ C_6 H_5\\ -NH_2\end{matrix} .$$

Zur Darstellung des Benzoylderivats wurde das ölige Furfuramidoxim in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, und dann unter beständigem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid in kleinen Portionen hinzugesetzt. Es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein körniges Produkt ab. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_4 H_3 O C\begin{matrix}=NOH\\ -NH_2\end{matrix} + C_6 H_5 CO Cl + KOH$$
$$= C_4 H_3 O C\begin{matrix}=NO\ CO\ C_6 H_5\\ -NH_2\end{matrix} + KCl + H_2O .$$

Alsdann schüttelt man so lange bis jeder Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, dann filtriert man und wäscht mit Wasser, das etwas amoniakhaltig ist. Das Produkt wurde in Chloroform aufgenommen und mit Ligroin gefällt und nach dem Verdunsten aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält daraus das Benzoylderivat in reinen, warzenförmig zusammengeballten Nädelchen, welche bei 162° schmelzen. Benzoylfurfuramidoxim ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform, weniger in Aether und Benzol.

Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper:

0,1363 gr Substanz gaben 0,3120 gr CO_2 und 0,0527 gr H_2O .

0,1302 gr Substanz gaben bei 18° und 742 mm Druck 14,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	62,61 %	62,43	
H_{10}	= 10 =	4,35 %	4,33	
N_2	= 28 =	12,17 %		12,34
O_3	= 48 =	20,87 %		
	230 =	100,00 %		

Furfurazoximbenzenyl.

$$C_4H_3OC\begin{matrix}\diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C \cdot C_6H_5 \ .$$

Kocht man Benzoylfurfuramidoxim längere Zeit mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, so verändert sich der Körper unter Wasserabspaltung. Der so erhaltene Körper wird abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Das Furfurazoximbenzenyl krystallisiert in schönen Nadeln, die in Wasser nahezu unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,1519 gr Substanz gaben 0,3796 CO_2 und 0,0540 gr H_2O .

0,1088 gr Substanz gaben bei 19° C. und 747 mm Druck 13 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	67,92 %	68,15 %	
H_8	= 8 =	3,77 %	3,94 %	
N_2	= 28 =	13,21 %		13,55 %
O_2	= 32 =	15,10 %		
	212 =	100,00 %		

Acetylfurfuramidoxim.

$$C_4 H_3 O C \begin{cases} = NO\ CO\ CH_3 \\ - NH_2 \end{cases} .$$

Bringt man äquivalente Mengen Furfuramidoxim mit Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter Selbsterwärmung der Mischung ein in kurzer Zeit fest werdender Brei. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_4 H_2 O C \begin{cases} = NOH \\ - NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix} \begin{cases} \\ = O \end{cases}$$

$$= C_4 H_3 O C \begin{cases} = NO\ CO\ CH_3 \\ - NH_2 \end{cases} + CH_3\ COOH .$$

Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab.

Das Produkt wurde in Chloroform gelöst und durch Ligroin gefällt, und so rein in warzenförmig gruppirten Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt. Das Acetylprodukt ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Aether und nahezu unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

0,1668 gr Substanz gaben 0,3055 gr CO_2 und 0,0666 gr H_2O .

0,1875 gr Substanz gaben bei 18° und 761 mm Druck 27,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_7 =	84 =	50,00 %	49,94 %	
H_8 =	8 =	4,76 %	4,43 %	
N_2 =	28 =	16,66 %		17,03 %
O_3 =	48 =	28,58 %		
	168 =	100,00 %		

Furfurazoximaethenyl.

$$C_4 H_3 O C \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} C - CH_3 .$$

Furfurazoximaethenyl wird erhalten, wenn man Acetylfurfuramidoxim über seinen Schmelzpunkt erhitzt oder längere Zeit mit Wasser erhitzt; es spaltet sich dabei 1 Molekül Wasser ab. Auch wird es durch kurzes Kochen des Amidoxims mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückfluss kühler gewonnen. Durch längeres Kochen des Acetylfurfuramidoxims mit Wasser wurde glatt das Furfurazoximaethenyl in schönen Nadeln erhalten, die bei 70° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, nahezu unlösslich in kaltem, ebenso leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,1731 gr Substanz gaben 0,3937 gr CO_2 und 0.0658 gr H_2O .

0,1132 gr Substanz gaben bei 20° und 764 mm Druck 18,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_7 =	84 =	56,00 %	55,75 %	
H_6 =	6 =	4,00 %	4,21 %	
N_2 =	28 =	18,66 %		18,88 %
O_2 =	32 =	21,34 %		
	150 =	100,00 %		

Furfurazoxium-propenyl-ω-carbonsäure.

$$C_4 H_3 O C \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} C - CH_2 - CH_2 COOH .$$

Ein inniges Gemisch von 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid wurde im Schwefelsäurebade bei ca. 115° so lange erhitzt, bis die ganze Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Nach dem Erkalten hinterblieb eine spröde, rotbraune Masse, die in heisser Natron-

lauge aufgenommen wurde. Man filtriert vom Ungelösten ab und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, der nach Trocknen aus heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert wird. So erhält man die oben bezeichnete Verbindung in schönen Nadeln, die den Schmelzpunkt von 114° zeigen.

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Ligroin.

Die Analysen bestätigten den gesuchten Körper folgendermassen:

0,2440 gr Substanz gaben 0,4612 gr CO_2 und 0,0941 gr HO_2.

0,1191 gr Substanz gaben bei 16° und 754 mm Druck 14 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_9 = 108 =	51,67 %	51,55 %	
H_9 = 9 =	4,31 %	4,29 %	
N_2 = 28 =	13,39 %		13,64 %
O_4 = 64 =	30,63 %		
209 =	100,00 %		

Die wässerige Lösung der Furfurazoximpropenyl-ω-carbonsäure giebt mit Baryum-Calcium- und Kupfersalzlösungen keine Fällung. Mit Silbernitrat fällt ein weisses, krystallisches Silbersalz aus, das sich leicht in überschüssigem Amoniak löst.

Furfuramidoximaethylaether.

$$C_4H_3OC\begin{cases}=NOC_2H_5\\-NH_2\end{cases}.$$

Es wurde Furfuramidoxim mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl zusammengebracht und 3 Stunden am Rückflusskühler zum langsamen Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade

verjagt und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, um die anorganische Substanz von der organischen zu trennen. Die ätherische Lösung wurde zum Verdunsten in eine Schaale gegossen, aus der sich der Aether in schönen, klaren, wohlausgebildeten rhombischen Prismen ausschied, die den Schmelzpunkt 47° C. haben.

Löslich ist der Körper in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

0,2554 gr Substanz gaben 0.5089 gr CO_2 und 0.1549 gr H_2O .

0,3008 gr Substanz gaben bei 18° C. und 751 mm Druck 47,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_7	= 84 =	54,54 %	54,35 %	
H_{10}	= 10 =	6,49 %	6,73 %	
N_2	= 28 =	18,18 %		18,13 %
O_2	= 32 =	20,79 %		
	154 =	100,00 %		

Furfuramidoximbenzylaether.

$$C_4 H_3 O C \begin{matrix} NO - CH_2 - C_6 H_5 \\ NH_2 \end{matrix} .$$

In die Lösung äquivalenter Mengen Furfuramidoxim in Natriumalkoholat trägt man Benzylchlorid in dem berechneten Verhältnis und digeriert bei gelinder Wärme ca. 2 Stunden am Rückflusskühler.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_4 H_3 O C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} + C_6 H_5 - C H_2 Cl + C_2 H_5 O Na = C_4 H_3 O C \begin{matrix} NO - CH_2 C_6 H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + C_2 H_5 O H + NaCl .$$

Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich schöne prismatische Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 91° zeigen.

Die Elementaranalyse bestätigte oben bezeichnete Verbindung folgendermassen:

0,2437 gr Substanz gaben 0,5939 gr CO_2 und 0,1271 H_2O.

0,1942 gr Substanz gaben bei 18° und 740 mm Druck 22,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 =	66,67 %	66,43 %	
H_{12}	= 12 =	5,56 %	5,79 %	
N_2	= 28 =	12,95 %		13,08 %
O_2	= 32 =	14,82 %		
	216	100,00 %		

Furfuramidoximkohlensäureaethylaether.

$$C_4 H_3 O C\begin{matrix}=NO\ COO\ C_2 H_5\\ -NH_2\end{matrix}.$$

Lässt man zu einer Auflösung von 3 Mol. Furfuramidoxim in absolutem Aether 2 Mol. Chlorkohlensäureaethylaether tropfenweise, unter beständigem Umschütteln fliessen, so scheiden sich alsbald Krystalle ab, die teils salzsaures Furfuramidoxim sind, teils eine Verbindung, die an Stelle des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe des Furfuramidoxims den Rest $COO\ C_2 H_5$ enthält. Diese Verbindung fällt gleichfalls aus, weil dieselbe in Aether unlöslich ist. Man filtriert dann ab und wäscht die Krystallmasse mit Wasser, um das salzsaure Amidoxim zu lösen, so lange, bis das abfliessende Wasser mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag mehr giebt und krystallisiert dann den Rückstand aus heissem Alkohol um und erhält so den Furfuramidoximkohlensäure-

aethylaether in schönen weissen Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Aether, schwer in heissem Benzol, Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem.

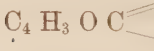
Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2331 gr Substanz gaben 0,3856 gr CO_2 und 0,1182 gr H_2O .

0,1620 gr Substanz gaben bei 18° und 742 mm Druck 22 ccm Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_7 = 84	= 44,92 %	45,13	
H_{11} = 11	= 5,88 %	5,63	
N_2 = 28	= 14,97 %		15,37
O_4 = 64	= 34,23 %		
187	100,00 %		

Furfuramidoximcarbonyl.



Der Furfuramidoximkohlensäureaethylaether wurde in ein Reagenzglas gethan und so in einem Schwefelsäurebade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, also auf ca. 160—165° C., es tritt dabei eine heftige Reaction ein, hervorgerufen durch den Austritt von Aethylalkohol; man stellt alsdann das Erhitzen ein; nachdem die Reaction beendet ist, erstarrt die Masse sogleich.

Die Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Das Reactionsprodukt wird nunmehr in Alkohol aufgenommen; die Lösung durch Aufkochen mit Tierkohle

geklärt, die erkaltete Lösung solange mit Wasser verdünnt, bis eine schwache Trübung entsteht. Nach einigem Stehen scheiden sich lange asbestähnliche Nadeln aus, die zu Büscheln vereint sind und deren Schmelzpunkt bei 220° liegt.

Das Furfuramidoximcarbonyl ist leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform und wird aus diesen Lösungen durch Ligroin gefällt. Schwer löslich ist der Körper in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Die Elementaranalyse bestätigte den gesuchten Körper als Furfuramidoximcarbonyl durch folgende Zahlen:

0,2414 gr Substanz gaben 0.4203 gr CO_2 und 0,0598 gr H_2O .

0,1761 gr Substanz gaben bei 22° und 754 mm Druck 28,7 ccm Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_6 = 72	= 47,37 %	47,48 %	
H_4 = 4	= 2,63 %	2,74 %	
N_2 = 28	= 18,42 %		18,40 %
O_3 = 48	= 31,58 %		

Chloralfurfuramidoxim.

$C_4 H_3 O C (: NOH) (\cdot NH_2), CCl_3 COH.$

Furfuramidoxim vereinigt sich mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung, deren Konstitution noch nicht hat festgestellt werden können.

Die Doppelverbindung entsteht, wenn man zu der berechneten Menge Amidoxim die äquimolekulare Menge Chloral fügt, es entsteht unter geringer Wärmeerscheinung ein öliges Produkt, welches in kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt.

Der Körper lässt sich am besten durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Ligroin reinigen und schmilzt in reinem Zustande bei 103°. Er löst sich

leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, von Wasser wird derselbe schon in der Kälte zersetzt.

0,2439 gr Substanz gaben 0,2755 gr CO_2 und 0,0587 gr H_2O .

0,2996 gr Substanz gaben bei 12° C. und 766 mm Druck 25,3 ccm Stickstoff.

0,2301 gr Substanz gaben 0,3645 gr AgCl.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_7	= 84	= 30,71 %	30,81 %		
H_7	= 7	= 2,56 %	2,67 %		
N_2	= 28	= 10,24 %		10,10 %	
Cl_3	= 106,5	= 38,94 %			
O_3	= 48	= 17,55 %			39,28 %
	273,5	= 100,00 %			

Furfurhydrazoximbenzyliden.

$$C_4H_3OC\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}CHC_6H_5 .$$

Diese Verbindung lässt sich am bequemsten durch längeres gelindes Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen von Furfuramidoxim und Benzoldehyd gewinnen. Nach dem Erkalten nimmt man das ölige Reactionsprodukt in Alkohol auf und fällt es mittels Wasser aus dieser Lösung. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in seinen glänzenden, bräunlichen Blättchen erhalten, die bei 125° schmelzen. In Wasser ist Furfurhydrazoximbenzyliden sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_4H_3OC(:NOH)(\cdot NH_2) + C_6H_5COH$$
$$= C_4H_3OC\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}CHC_6H_5 + H_2O .$$

Es tritt also ein Molekül Wasser aus, was im Verlaufe der Reaction deutlich wahrzunehmen ist.

Die Elementaranalyse bestätigte den Körper als Furfurhydrozoximbenzyliden.

0,2444 gr Substanz gaben 0,6035 gr CO_2 und 0,1068 H_2O .

0,2231 gr Substanz gaben bei 17° C. und 749 mm Druck 25 ccm Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{12} = 144 =	67,29 %		67,35 %	
H_{10} = 10 =	4,67 %		4,86 %	
N_2 = 28 =	13,08 %			12,87 %
O_2 = 32 =	14,96 %			
214 =	100,00 %			

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liess sich die Substanz überführen in die Verbindung:

die sich in ihrem chemischen Verhalten, wie im Schmelzpunkt und in den Lösungsverhältnissen, identisch erwies mit dem oben ausführlich charakterisierten Furfurazoximbenzenyl.

Furfurhydrazoximfurfuryliden.

Dieser Versuch verlief vollständig analog dem vorhergehenden; es wurden in gleicher Weise äquimolekulare Mengen von Furfuramidoxim und Furfurol längere Zeit gelinde erhitzt, und unter deutlichem Wasseraustritt erfolgte die Bildung des Hydrazoxims.

Der Schmelzpunkt des gleichfalls bräunlich gefärbten, blättrig krystallinischen Körpers liegt bei 130°, wo sich die Verbindung zu zersetzen scheint. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben, wie beim Hydrazoximbenzyliden.

Die Elementaranalyse bestätigte den Körper folgendermassen als Furfurhydrazoximfurfuryliden:

0,1783 gr Substanz gaben 0,3865 gr CO_2 und 0.0657 gr H_2O .

0,1769 gr Substanz gaben bei 15° C. und 747 mm Druck 21,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{10} =	120 =	58,82 %	59,12 %	
H_8 =	8 =	3,92 %	4,09 %	
N_2 =	28 =	13,74 %		13,83 %
O_3 =	48 =	23,52 %		
	204 =	100,00 %		

THESEN.

I. Der Isomorphismus ist kein sicheres Hilfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

II. Die Nitrosophenole sind als Chinonoxime aufzufassen.

III. Die abnormen Gasvolumengewichte chemischer Verbindungen sind auf Dissociationserscheinungen zurückzuführen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist im Wintersemester 1891/1892 im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ferdinand Tiemann für die liebenswürdige Teilnahme und das ausserordentliche Wohlwollen, das er mir stets, auch bei Anfertigung der Arbeit, hat zu Teil werden lassen, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

VITA.

Natus sum Gualtherus Richardus Obst, anno MDCCCLXIX die V mensis Novembris Hammoniae patre Ludovico matre Malvina de gente Schaeffer, quos adhuc deus benignus vivos mihi servavit.

Fidei addictus sum evangelicae. Primordiis litterarum imbutus inter discipulos realis gymnasii Hammonensis receptus maturitatis testimonium adeptus sum. Per tres annos in universitatibus Friburgensi et Berolinensi studiis me dedidi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum, Beckenkamp, Claus, Dilthey, de Hofmann, Hildebrand, Kundt, Kries, Münsterberg, Tiemann, Warburg, Weismann, Willgerodt.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Claus, de Hofmann, Tiemann interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.